(11) Veröffentlichungsnummer:

0 173 812

A1

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 85107867.5

(2) Anmeldetag: 25.06.85

(51) Int. Cl.4: C 08 L 55/02

C 08 L 51/04, C 08 L 51/00 C 08 L 25/14

30 Priorität: 06.07.84 DE 3424894

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung: 12.03.86 Patentblatt 86/11

84 Benannte Vertragsstaaten: DE FR GB IT NL

(7) Anmelder: BAYER AG Konzernverwaltung RP Patentabteilung D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

72) Erfinder: Lindner, Christian, Dr. Riehler Strasse 200 D-5000 Köln 60(DE)

(72) Erfinder: Ott, Karl-Heinz, Dr. Paul-Kiee-Strasse 54 D-5090 Leverkusen(DE)

(72) Erfinder: Uerdingen, Walter, Dr. Humperdinckstrasse 41 D-5090 Leverkusen(DE)

(72) Erfinder: Braese, Hans-Eberhard, Dipl.-Ing. Käthe-Kollwitz-Strasse 3 D-5000 Köln 71(DE)

(72) Erfinder: Kress, Hans-Jürgen, Dr. Scheiblerstrasse 111 D-4150 Krefeld(DE)

(4) Transparente Formmassen.

(57) Transparente thermoplastische Formmassen mit hoher Wärmestandfestigkeit und Transparenz aus speziellen Pfropfpolymerisaten und gegebenenfalls thermoplastischen Polymerisatharzen.

_ 1 -

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT Konzernverwaltung RP Patentabteilung 5090 Leverkusen, Bayerwerk

G/m-c

Transparente Formmassen

Gegenstand dieser Erfindung sind neue transparente Formmassen, die gleichzeitig hohe Wärmestandfestigkeit und Transparenz besitzen aus

A. 100 - 10 Gew.-% (bezogen auf Formmasse) eines Pfropfprodukts von

95 - 15 Gew.-% (bezogen auf Pfropfprodukt), eines Gemischs von 30 - 40 Gew.-Teilen ≪-Methylstyrol,

Le A 22 798 - Ausland

5

10

52 - 62 Gew.-Teilen Methylmethacrylat und 4 - 14 Gew.-Teilen Acrylnitril auf

5 - 85 Gew.-% (bezogen auf Pfropfprodukt) eines Kautschuks mit einem Teilchendurchmesser (d_{50}) von 50 - 1000 nm aus 0 - 40 Gew.-% einpolymerisiertem Styrol oder Acrylnitril und 100 - 60 Gew.-% Butadien oder C_1 - C_6 -Alkylacrylat und

Diese Formmassen können für sich alleine verwendet werden. Sie sind aber auch als Zusätze zu Polyvinylchlorid zur Verbesserung von dessen Wärmestandfestigkeit geeignet.

Die erfindungsgemäße Formmasse kann also aus dem Pfropfprodukt alleine bestehen, es kann aber auch Thermoplastharz zugemischt werden. Bevorzugt verwendet man Mischungen aus 20 - 80 Gew.-% Pfropfprodukt und 80 - 20 Gew.-%
Thermoplastharz. Werden die erfindungsgemäßen Formmassen
20 als Modifikatoren benutzt, dann ist ihre Menge im allgemeinen 10 - 50 Gew.-%, bezogen auf das zu modifizierende
Polyvinylchlorid.

Die Pfropfprodukte sind im allgemeinen Emulsionspfropfprodukte aus Butadien- oder Alkylacrylatkautschuke als

Pfropfgrundlage. Diese Pfropfgrundlagen sind hochvernetzt und teilchenförmig. Sie besitzen durchweg Gelgehalte > 60 Gew.-%, vorzugsweise > 75 Gew.-%, und werden im allgemeinen selbst durch Emulsionspolymerisation hergestellt. Die Kautschukteilchen haben mittlere Teilchendurchmesser (d₅₀) von 50 - 1000 nm, bevorzugt 80 - 200 nm und insbesondere 80 - 150 nm. Sie stellen Polymerisate von Butadien oder Alkylacrylaten dar, insbesondere aber Copolymerisate mit Styrol oder Acrylnitril. Im allgemeinen haben sie Glasübergangstemperaturen <10°C. Alkylacrylate in diesem Zusammenhang sind Ester der Acrylsäure mit aliphatischen Alkoholen mit 1 - 8 C-Atomen wie Butylacrylat, Hexylacrylat, Ethylhexylacrylat und Ethylacrylat. Diese Kautschuke können auch in untergeordneten Mengen vernetzende, polyfunktionelle Monomere einpolymerisiert enthalten, beispielsweise Triallylcyanurat, Allylacrylat, Alkylendioldimethacrylat, Polyetherdioldimethacrylat oder Divinylbenzol. Besonders geeignete Kautschuke weisen eine Kern-Mantel-Struktur auf. Besonders bevorzugte Kautschuke bestehen aus 28 - 40 Gew.-% Styrol oder Acrylnitril-Einheiten, 72 - 60 Gew.-% Butadien-Einheiten oder C₁-C₆-Alkylacrylat-Einheiten, besitzen Gelgehalte größer 85 Gew.-% und mittlere Teilchendurchmesser (d_{50}) von 80 - 150 nm.

Auf diese Kautschuke ist ein Gemisch aus 30 - 40 Gew.
Teilen, insbesondere 32 - 37 Gew.-Teilen, &-Methyl
styrol, 52 - 62 Gew.-Teilen, insbesondere 53 - 58 Gew.
Teilen, Methylmethacrylat und 4 - 14 Gew.-Teilen, insbesondere 8 - 12 Gew.-Teilen, Acrylnitril aufpolymeri-

5

10

15

siert. Die Pfropfprodukte können durch radikalische Polymerisation einer Emulsion der Monomeren in Anwesenheit der Kautschuklatices in an sich bekannter Weise hergestellt werden. Bei dieser Pfropfpolymerisation entsteht neben dem eigentlichen Pfropfpolymerisat auch noch freies Harz. Mit Pfropfprodukt ist das Material bezeichnet, das bei der Pfropfpolymerisation entsteht. Es handelt sich also in den meisten Fällen um ein Gemisch aus eigentlichem Pfropfpolymerisat und daneben angefallenem freien Harz.

Polymerisatharze im Sinne der Erfindung sind durch Emulsionspolymerisation in an sich bekannter Weise erhaltene Terpolymere aus 30 - 40, insbesondere 32 - 37 Gew.-Teilen, Amethylstyrol, 52 - 62, insbesondere 53 - 58 Gew.-Teilen, Methylmethacrylat und 4 - 14, insbesondere 8 - 12 Gew.-Teilen, Acrylnitril. Sie besitzen durchweg Staudinger-Indices, gemessen in Dimethylformamid bei 20°C, von größer als 0,3, insbesondere im Bereich 0,35 - 0,8 dl/g.

Sowohl die Pfropfprodukte als auch die Polymerisatharze können durch alkalische, radikalische Emulsionspolymerisation bei pH-Werten von > 8, insbesondere 8,5 - 12, hergestellt werden. Als Initiatoren können wasserlösliche, anorganische Peroxiverbindungen eingesetzt werden, z.B. Kalium- und Natriumperoxidisulfat, Kalium- und Natriumperoxidiphosphat. Der Einsatz von Reduktionsmitteln erweist sich als ungünstig, da so erhaltene

5

Produkte geringere Zähigkeit oder Thermostabilität besitzen. Zur Emulsionspolymerisation kann man als Emulgatoren Natrium- oder Kaliumsalze von organischen Carbonsäuren verwenden. Sulfonate als Emulgatoren sind im allgemeinen weniger günstig. Besonders bevorzugte Emulgatoren sind Salze von Harzsäuren, Ölsäure und Sterinsäure. Besonders bevorzugt ist die Pfropfpolymerisation in Gegenwart anorganischer Initiatoren und regelnder Mercaptane z.B. Dodecylmercaptan.

Bei der Polymerisation fallen die Pfropfprodukte und die 10 Polymerisatharze als Latices an, meist mit Feststoffgehalten von 20 - 60 Gew.-%. Wenn man Mischungen aus Pfropfprodukten und Polymerisatharzen herstellen will, kann man die Latices mischen und gemeinsam in üblicher Weise, z.B. mit anorganischen oder organischen Säuren, 15 wie Essigsäure, Ameisensäure, Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure oder mit wasserlöslichen, anorganischen oder organischen Salzen wie Natriumchlorid, Magnesiumsulfat, Calciumsulfat, Aluminiumsulfat, Cacliumformiat. oder Natriumacetat koagulieren. Die koagulierten Fest-20 stoffe können dann in üblicher Weise isoliert und getrocknet werden. Vor oder nach der Aufarbeitung können die für thermoplastische Formmassen üblichen Zusätze wie Stabilisatoren, Gleitmittel, Pigmente, Antistatika, 25 zugesetzt werden.

Beispiele:

- 1. <u>Eingesetzte Polymerisate (Harztypen)</u>
- 1.1 PVC-Masse Polymerisat (Vestolit M6867 der Chem. Werke Hüls), K-Werte des PVC=68.
- 5 1.2 Terpolymerisat-Harze im Sinne der Erfindung aus 34,5 Gew.-% decomposition-acrylatund 10 Gew.-% Acrylnitril mit einem Staudinger-Index / / / (gemessen in DMF bei 20°C) von 0,4 dl/g:
- In einem Reaktor werden bei 80°C unter Rühren vorgelegt:
 - 3360 Gew.-Tl. Wasser
 - 10 Gew.-Tl. Na-Salz der disproportionierten Abietinsäure
- 15 6 Gew.-Tl. 1n-Natronlauge

Anschließend gibt man folgende Monomermischung hinzu:

- 111 Gew.-Tl. Methylmethacrylat
- 20 Gew.-Tl. Acrylnitril
 - 0,7 " " tert.-Dodecylmercaptan

Die Polymerisation wird durch Zugabe von 9 Gew.-Tl. Kaliumperoxidisulfat, gelöst in 300 Gew.-Tl. Wasser, initiiert.

Anschließend werden folgende Lösungen innerhalb von 6 Std. bei 75°C gleichmäßig in den Reaktor eingespeist:

Lösung 1: 1765 Gew.-Tl. Wasser

60 Gew.-Tl. Na-Salz der disproportionierten Abietinsäure

36 Gew.-Tl. 1n-Natronlauge

Anschließend wird bei 80°C in 4 Std. auspolymerisisert. Der gebildete Latex besitzt einen Polymerfeststoff von 33 Gew.-%, einen pH-Wert von 10. Nach Stabilisierung mit phenolischem Antioxidanz wird der Latex mittels einer Mischung aus Magnesiumsulfat und Essigsäure bei pH-Werten von 4 - 5 und Temperaturen von 90 - 100°C koaguliert und anschließend zu einem Harzpulver getrocknet.

20 1.3 Copolymerisat-Harz (Vergleich) aus 31 Gew.-% Acrylnitril und 69 Gew.-% X-Methylstyrol. Mit einem
Staudinger-Index / / / (gemessen in DMF bei 20°C)
von 0,43 dl/g, hergestellt durch Emulsionspolymerisation.

Le A 22 798

5

10

2. <u>Eingesetzte Pfropfpolymerisate</u> a) im Sinne der Erfindung:

Als Pfropfbasis wird ein SBR-Kautschuklatex, enthaltend ein Copolymerisat, 35 Gew.-% Styrol und 65 Gew.-% Butadien, eingesetzt. Der Latex besitzt einen Polymerfeststoffgehalt von 32,4 Gew.-%, eine mittlere Latexteilchengröße (d₅₀-Wert) von 120 nm; das Copolymer besitzt einen Gelgehalt von 88 Gew.-%. Der Latex wurde durch radikalische Emulsionspolymerisation bei 60°C mit Kaliumperoxidisulfat als Initiator und Na-Salz disproportionierter Abietinsäure bei pH-Werten von 11-12 hergestellt.

Pfropfpolymerisate werden nach folgender Tabelle hergestellt.

5

Angaben in Gew.-Teilen

ם מ	- - -						
Produkt		2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	i
Lsg. 1:	Lsg. 1: SBR-Latex	862	1723	1723	3125	4375	l
	Wasser	2000	1140	1140	1255	200	•
Lsg. 2:	Lsg. 2: Kallumperoxidisulfat	10	10		4	অ	
	Wasser	300	300	300	100	100	
Lsg. 3:	Lsg. 3: ≪-Methylstyrol	869	113	773	345	276	
	Methylmethacrylat	1399	1243	1243	555	444	
	Acrylnitril	252	224	224	100	80	
	tertDodecylmercaptan	I.	ı	m	ì	i	
Lsg. 4:	Wasser	3000	3000	3000	1000	1000	
	Na-Salz disproportionierter Abietinsäure	50	45	45	36	20	
	1n-Natronlauge	42	40	40	30	12	
-	The second secon					***************************************	

Le A 22 798

In einem Reaktor werden vorgelegt die Lösung 1; nach Aufheizen auf 75°C und nach Initiierung mittels Lösung 2 werden die Lösungen 3 und 4 innerhalb von 5 Std. zudosiert. Anschließend wird bei 75°C 4 Std. nachpolymerisiert. Nach Abkühlung auf 20°C stabilisiert man die Latices mit 1,2 Gew.-% phenolischen Antioxidanzien, bezogen auf 100 Teile Pfropfpolymerisat. Aus dem Latex wird mittels Mischung aus Essigsäure und Mg-Sulfat das jeweilige Pfropfpolymerisat 2.1 bis 2.5 isoliert, gut gewaschen und zu einem Pulver getrocknet.

Die Pfropfpolymerisate besitzen unterschiedliche Kautschukgehalte:

Produkt 2.1 besitzt 10 Gew.-% Kautschuk (SBR)

Produkt 2.2 besitzt 20 Gew.-% Kautschuk (SBR)

Produkt 2.3 besitzt 20 Gew.-% Kautschuk (SBR)

Produkt 2.4 besitzt 50 Gew.-% Kautschuk (SBR)

Produkt 2.5 besitzt 70 Gew.-% Kautschuk (SBR)

3. Vergleichspfropfpolymerisate

- 3.1 ABS-Polymerisatpulver aus 50 Gew.-% vernetzten Polybutadien (einer mittleren Teilchengröße von 400 nm) und 50 Gew.-% SAN einer Zusammensetzung: 72 Tl. Styrol und 28 Tl. Acrylnitril.
- 3.2 ABS-Polymerisatpulver aus 70 Gew.-% Polybutadien 25 analog 3.1 und 30 Gew.-% SAN einer Zusammensetzung analog 3.1.

5

- 3.4 Polymerisat aus 23 Gew.-% ABS des Typs 3.1 und 77 Gew.-% Copolymerharz des Typs gemäß 1.3.
- 3.5 Pfropfpolymerisatpulver, enthaltend als Kautschukbasis ein Copolymerisat aus 70 Gew.-% Butadien,
 20 Gew.-% Styrol und 10 Gew.-% Acrylnitril. Mittlerer Teilchendurchmesser (d₅₀-Wert) 80 nm, und bestehend aus 70 Gew.-Tl. dieses Kautschuks und 30 Gew.-Tl. einer Harzkomponente aus 52 Gew.-% Styrol und 48 Gew.-% Methylmethacrylat.
- Die Polymerisate 3.1 bis 3.5 sind bekannt. Ihre Herstellung erfolgt über Emulsionspfropfpolymerisation.
 - 4. Die Herstellung von Thermoplastformkörpern aus den Pulvern (bzw. deren Gemischen) 1 bis 3
- Die Pulver werden in den angegebenen Mischungsverhältnissen unter Einsatz von üblichen Gleitmitteln (0,2 Tl. Loxiol G 70) und gegebenenfalls PVC-Stabilisator (1,5 Tl. Irgastab 17 M) auf einer Walze bei 185°C (innerhalb von 10 Min.) compoundiert. Aus dem Compound werden danach Prüfformkörper sowie Platten

Le A 22 798

(einer Dicke von 4 mm) durch Pressen bei 190°C innerhalb von 10 Min. hergestellt.

5. Eigenschaftsvergleiche

5.1 Tabelle 2a

Compound (jeweils 100 Tl.)	2.1	2.2	2.3	3.3
Kugeldruckhärte (M Pa 30")	125	98	95	94
Schlagzähigkeit (kJ/m²)	21	52	65	60
Kerbschlagzähigkeit (kJ/m²)	3	7,5	8,5	8,5
Formbeständigkeit Vicat B(°C)	115	110	110	105
Trübung (%)	11	9	11	96

Wie aus Tabelle 2a hervorgeht, zeichnen sich die erfindungsgemäßen Pfropfpolymerisate durch ein hohes mechanisches Niveau aus; zusätzlich sind die Formmassen 2.1, 2.2 und 2.3 hochtransparent im Vergleich zu einem Standardmaterial 3.3. Außerdem ist zu sehen, daß 2.3 ein verbessertes mechanisches Zähigkeitsniveau besitzt, dieses ist überraschenderweise auf die Pfropfung der Monomeren in Gegenwart eines Mercaptans zurückzuführen.

10

Compound aus (GewTl.)	1 40 Tl. 2.4 60 Tl. 1.2	2 40 Tl. 2.4 60 Tl. 1.3	3 40 Tl. 3.1 60 Tl. 1.2	40 Tl. 3.1 60 Tl. 1.3
Schlagzähigkeit (kJ/m²)	95	78	83	8
Kerbschladzähigkeit (kJ/m²)	13	12	11	12
	103	66	86	86
	11	92	7.6	86

Wie aus Tabelle 2b hervorgeht, zeichnen sich erfindungsgemäße Harz/Pfropfprodukt-Mischungen 1 durch besonders gute mechanische Eigenschaften und zugleich hoher Transparenz aus, obwohl das von Mischungen 2-4 (Vergleichscompounds) nicht zu erwarten gewesen wäre.

5.2 PVC-haltige Formmassen

5

10

In nachfolgenden Tabellen wird die besondere Eignung der erfindungsgemäßen Kompositionen bzw. Pfropfprodukte als Komponenten in PVC-Formmassen demonstriert:

Le A 22 798

٣
ø
\dashv
υ
ام
ಡ
H

Le A 22 798

	5.2.1	5.2.1 5.2.2 5.2.3	5.2.3	5.2.4 5.2.5		5.2.6 5.2.7	5.2.7	
Cantoound	1.1 (100)	1.1 (100) 1.1 (90) 1.1 (90)	1.1 (90)	1.1 (92,5)	1.1(87,5)	1.1(92,5)	1.1(92,5) 1.1(87,5) 1.1(92,5) 1.1(87,5)	
Angaben in GewTl.		2.4 (10)	3.1 (10)	2.5 (7,5)	2.5 (7,5) 2.5(12,5)	3.2 (7,5) 3.2(12,5)	3.2(12,5)	· 1
					,	<u> </u>		
Kugeldruckhärte (M Pa 30")	121	108	105	139	96	94	85	
Schlagzähigkeit (kJ/m²)	i	1	ı	ı	ŧ	1	1	
Kerbschlagzähigkeit (kJ/m²)	7	5,5	0'9	5,5	35	10	40	
Wärmeformbeständigkeit Vicat B (°C)	83	83	81	83	82	80	79	- 15
Tribung (%)	=	10	64	6	6	96	86	<u> </u>
								4

Die erfindungsgemäßen Fornmassen 5.2.2, 5.3.4, 5.2.5 besitzen im Vergleich zu bekannten Compounds neben der sehr hohen optischen Transparenz auch verbesserte Härte/Wärmeformbeständigkeitsreaktionen bei praxisrelevanten vernünftigen Zähigkeitswerten.

Tabella								
	5.2.8	5.2.9	5.2.10	5.2.8 5.2.9 5.2.10 5.2.11 5.2.12 5.2.13 5.2.14 5.2.15	5.2.12	5.2.13	5.2.14	5.2.15
Compound	1.1(60)	1.1(60)	1.1(60)	1.1(60) 1.1(60) 1.1(60) 1.1(60)	1.1(60)	1.1(60)	1.1(60) 1.1(60) 1.1(60	1.1(60
Angaben in GewIl.	2.1(40)	2.2(40)	2.1(40) 2.2(40) 2.3(40)	3.3(40)	3.4(40)	1.2(28,6) 3.5(11.4)	3.5(11.4) 2.5(11.4) 2.5(11.4)	2.5(11.4
"NE EC M) CHARLETTE	116	110	110	116	109	115	115	115
Kugelaruckida de (m. 18.30)		n.q.	n.g.	6	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.
Kerbschlagzähigkeit (kJ/m²	_	· •	7	2.8	4.5	9	ω	ω
Wärmeformbeständigkeit Vicat B (°C)	94	94	94	92	68	90	94	93
Tribung (%)	12	9	-	1 (1 6	71	- 5	23
Lichttransmissionsgrad (%)	99 (8	69	69	90 	£7 ——	8	5	}

n.g. = nicht gebrochen

Neben der hervorragenden Transparenz der Formkörper besitzen die erfindungsgemäßen Massen 5.2.8 bis 5.2.10 höhere Wärmeformbeständigkeiten (trotz höherer Kautschukgehalte), bessere Zähigkeiten und höhere Härten. Der Vergleich 5.2.13 mit 5.2.14 zeigt weiterhin, daß bei Einsatz herkömmlicher transparenter Pfropfkautschuke 3.5 zwar auch transparente Formmassen herstellbar sind, das mechanische Niveau der erfindungsgemäßen Formmassen ist allerdings verbessert. Bei Einsatz des bekannten Harzes 1.3 werden zwar auch besondere Formmassen hoher Wärmeformbeständigkeit gebildet, die Formkörper sind aber opak.

Le A 22 798

5

Anhang zu im Text verwendeten Meßmethoden

- d₅₀ - Werte sind mittlere Teilchendurchmesser, ermittelt durch Ultrazentrifugenmessung, siehe dazu: W. Scholtan et al. Colloids Z. Polymere, 250 (1972), S. 783 - 796.

Zur Definition des Staudinger - Index siehe "Polymeranalytik I und II", M. Hoffmann et al. Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1977.

- Kugeldruckhärte, bestimmt nach DIN 53456

10 - Schlagzähigkeit, bestimmt nach DIN 53453

- Kerbschlagzähigkeit, bestimmt nach DIN 53453

- Wärmeformbeständigkeit, bestimmt nach DIN 53460

- Trübung, bestimmt nach DIN 5036

- Lichttransmissionsgrad, bestimmt nach DIN 5036.

Patentansprüche:

5

10

- 1. Transparente thermoplastische Formmassen aus
 - A. 100 10 Gew.-% (bezogen auf Formmasse) eines Pfropfproduktes von
 - 95 15 Gew.-% (bezogen auf Pfropfprodukt) eines Gemischs von 30 40 Gew.-Teilen ~-Methylstyrol, 52 62 Gew.-Teilen Methylmethacrylat und 4 14 Gew.-Teilen Acrylnitril auf
 - 5 85 Gew.-% (bezogen auf Pfropfprodukt eines Kautschuks mit einem Teilchendurchmesser (d₅₀) von 50 1000 nm aus 0 40 Gew.-% einpolymerisiertem Styrol oder Acrylnitril und 100 60 Gew.-% einpolymerisiertem Butadien oder C₁-C₆-Alkylacrylat und
- B. 0 90 Gew.-% (bezogen auf Formmasse) eines thermoplastischen Polymerisatharzes aus 30 40 Gew.-Teilen &-Methylstyrol, 52 62 Gew.-Teilen Methylmethacrylat und 4 14 Gew.-Teilen Acrylnitril.
- 20 2. Formmassen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß dem Pfropfprodukt A ein Kautschuk aus 28 40 Gew.-% einpolymerisiertem Styrol oder Acrylnitril und 72 60 Gew.-% einpolymerisiertem Butadien oder $C_1^{-C}6^{-Alkylacrylat}$ zugrunde liegt.

Le A 22 798



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0173812 Nummer der Anmeidung

EP 85 10 7867

	(BAYER) (MASATAKA	Betriff Anapruch 1,2	C 08 L 55/0 C 08 L 51/0 C 08 L 51/0 C 08 L 51/0 C 08 L 25/1
Anspruch * - -A-3 463 833 DGAWA u.a.)			C 08 L 51/0
GAWA u.a.)	(MASATAKA	1,2	
		1.	
•	-		
	•		
		,	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. CI 4)
			C 08 L
,			
		·	
pende Racherchenbericht w	rurde für alle Patentananninhe erstelh		
		FOUOUI	ER J ^{ruff}
	EN'TRAG	ORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN E : àite	Abeciguedatym des Becherche FOUQUI ORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN E: älteres Patentdokum